

JP-A-62(1987)-123071

43. Date for publishing unexamined application: June 4, 1987

54. Title of the Invention: Aluminum nitride sintered body having excellent water resistance

5 21. Patent Application No. 60(1985)-259879

22. Filing Date: November 21, 1985

72. Inventor: HAGIWARA Yoichi, 9-4-6, 353-1 Shigehisa,
Okubushi.

72. Inventor: MIYAHARA Kenichiro, 2-15-14 Hirose, Kokubushi.

10 71. Applicant: Kyosera Co., Ltd. 5-22 Higashinokita Inouecho,
Yamashinaku, Kyotoshi.

74. Attorney: MURATA Yukio

Specification

1. Title of the Invention

15 Aluminum nitride sintered body having excellent water resistance

2. Claim

1. An aluminum nitride sintered body having excellent water resistance comprising an oxide layer formed on the surface thereof wherein the oxide layer comprises an α -Al₂O₃ main phase having a thickness of 1 to 50 μ m formed by oxidation sintering of an aluminum nitride sintered article.

20

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-123071

⑤ Int.Cl.⁴

C 04 B 35/58

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7158-4G

③ 公開 昭和62年(1987)6月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 耐水性の優れた窒化アルミニウム質焼結体

⑰ 特 願 昭60-259879

⑱ 出 願 昭60(1985)11月21日

⑲ 発 明 者 萩 原 洋 一 国分市重久353の1 重久団地9の4の6

⑳ 発 明 者 宮 原 健 一 郎 国分市広瀬2の15の14

㉑ 出 願 人 京セラ株式会社 京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

㉒ 代 理 人 弁理士 村田 幸雄

明 細 書

1 発明の名称

耐水性の優れた窒化アルミニウム質焼結体

2 特許請求の範囲

窒化アルミニウム質焼結体の酸化焼成により生成された厚さ1〜50 μ mの α -Al₂O₃を主相とする酸化物層が表面に形成されてなることを特徴とする耐水性の優れた窒化アルミニウム質焼結体。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高温・高強度材料、半導体パッケージ基板材料等として有用な、耐水性の優れた窒化アルミニウム質焼結体に関する。

(従来技術)

窒化アルミニウム質セラミックスは、炭化珪素、窒化珪素などとともに優良な高温・高強度材料として使用されている。

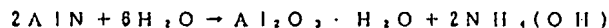
また、その理論熱伝導率が約300W/m²・Kと非常に高いものであることから高熱伝導材料として主に半導体装置用に、そしてまた透光性の良いものは、特色ある波長領域をもつ透光材料として注目されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、窒化アルミニウム質焼結体表面は、下記反応式に示すごとく、水と反応して侵食され易く、耐水性が不良である。



あるいは



上記式による反応生成物は環境条件によって異なるが、ギブサイト、ペーサイト、ダイアスポア等のアルミニウム水酸化物の薄層となる。

そして上記反応中、侵食された部分の周囲の水は、反応により生成した水酸化アンモニウムによってpHが上昇し、溶解度を高めるため、上記一部生成物も更に溶解され、一定程度まで反応を促進

させることとなる。

以上の反応のため、ファインパターンで実装された半導体装置等の電子部品が含水雰囲気中に置かれた場合、溶出した Al 、 (OH) イオン等によってリード線、コンデンサ等を汚染したり、絶縁不良を招いたりして、電子部品の機能を著しく劣化させる危険がある。

そのため、実用上の障害となり、用途範囲が制限されている。

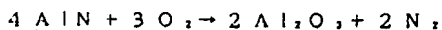
(問題点を解決するための手段)

本発明者は前記現状に鑑み種々研究の末、窒化アルミニウム質焼結体の耐水性を向上させることに成功した。

すなわち、窒化アルミニウム質焼結体の表面を高温酸化処理して、酸化物の保護層を形成すると該焼結体の耐水性が著しく向上することを知見し本発明をなすに至ったのである。

したがって本発明は、窒化アルミニウム質焼結体の酸化焼成により生成された厚さ $1 \sim 50 \mu m$ の $\alpha-Al_2O_3$ を主相とする酸化物層が表面に形

Al_2O_3 層を形成させた。高温下では主に以下の反応が容易に進行する。



しかし、この高温酸化処理において酸化物層が $1 \mu m$ より薄い場合は、保護層としての効力を発揮せず、耐水性の優れた窒化アルミニウムとはならない。

他方、 $50 \mu m$ を越える酸化物層を形成した場合は、 $\alpha-Al_2O_3$ 層と基体の窒化アルミニウム焼結体材料との間の熱膨張率差によると考えられる、クラックが発生する。そしてこれは、前記高温酸化処理時のみならず、製品が高温において、繰返し、熱履歴を受ける環境にさらされると、強度劣化を生じる。クラックを生じたものは、クラックを通して酸化が急激に促進されることとなる。

したがって以上のように、酸化物層の厚みを $1 \mu m \sim 50 \mu m$ とすることによって、表面の耐水性を向上させ、かつ、強度劣化を起こさない、窒化アルミニウム焼結体を得られるのである。

(実施例)

成されてなることを特徴とする耐水性の優れた窒化アルミニウム質焼結体にある。

上記本発明の窒化アルミニウム質焼結体を製造するには、所定形状の窒化アルミニウム質焼結体を酸化雰囲気中で高温処理した後、冷却すればよいのであるが、高温酸化処理した後に行う冷却処理は、酸化物層が比較的厚い場合は、徐冷して冷却することが好ましく、さもないと窒化アルミニウム質焼結体表面の酸化物層にクラックが生じてしまい、耐水性の向上が望めない。

高温酸化焼成は通常 $1000^\circ C$ 以上で行うことが好ましく、酸化物層の厚みを $10 \mu m$ 程度とする場合は $1300^\circ C$ 付近で1時間、 $20 \mu m$ 程度とする場合には $1400^\circ C$ 付近で1時間、実施すればよい。

上記のごとく、表面処理を行わない窒化アルミニウム質焼結体は水に侵され易く耐水性が不良でありことから、本発明では上記反応から焼結体を保護するための手段として、窒化アルミニウム質焼結体表面部分に高温酸化処理による安定な α -

窒化アルミニウム粉末95重量%に、焼結助剤として酸化イットリウム5重量%を添加、混合し、さらにバインダーとしてパラフィンワックス6重量%とステアリン酸1重量%を加えて混合したものを、成形圧 $1000 Kg/cm^2$ でプレス成形して所定形状体となし、これら多数個製作した。

次に上記製作された成形体を常法により脱脂した後、窒素雰囲気中、 $1850^\circ C$ 、30分間で常圧焼成して窒化アルミニウム質焼結体を得た。

そしてその焼結体の表面をダイヤモンドホイールで研磨し、ダイヤモンドパットにより平面となし、 $30 mm \times 30 mm \times 1 mm$ の板状試料となした後、空气中、 $750 \sim 1600^\circ C$ で、各1時間保持する加熱スケジュールで酸化処理し、各試料表面に酸化物層を形成させた。酸化後の表面層をX線解析により分析した結果、生成物は主相が $\alpha-Al_2O_3$ であり、他に AlN の焼結助剤に起因する $Cu-Al-O$ 系相や $Y-Al-O$ 系相が微量存在していることを確認した。酸化増量から算出された生成層の厚さは第1図に示すように、プロットされた。

1 μm 以下では酸化増量が微量で測定不能、50 μm より厚い酸化層ではクラックが生じた。

代表的な試料として、未処理試料、800℃処理の微少酸化試料、0.5 μm 、1 μm 、5 μm 、10 μm 及び40 μm の酸化層をもつ試料を作成し、ブレッシャークッカー法(120℃、2気圧)で耐水性テスト、その他を行った。その結果は第1表及び第2図に示すときのものであり、水酸化物生成による増量が見られなくなるのは、この処理方法でも1 μm 以上の酸化物層が形成されたものであることが判る。

なお、形成される酸化物層の厚み(d)と高温酸化処理時間(t)との関係については、略 $d^2 \propto t$ の関係が成り立つことを確認している。

第1表

試料番号	酸化層の厚み(μm)	24時間PCT後の重量変化($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)	熱伝導率 $W/m^2 \cdot K$	表面状態
*1	0	12	120	PCT後変色
*2	0.5	12	120	"
3	1	10	120	PCT後わずかに変色
4	5	4	110	" 変色なし
5	10	0	103	" "
6	20	0	103	" "
7	40	0	103	" "
8	50	0	91	" "
*9	55	0	85	酸化処理後クラック発生
*10	60	0	85	酸化処理後クラック発生

注1. PCT:ブレッシャークッカー試験

注2. 熱伝導率は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層上から測定した値である。

*は本発明の範囲外

(発明の効果)

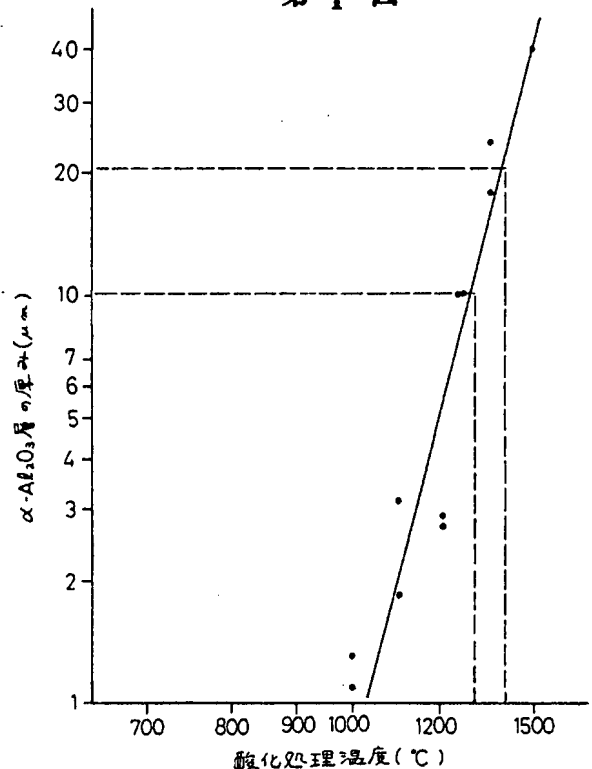
優れた高温特性、熱伝導特性を有し、高温材料、半導体装置等に大いに使用されつつある窒化アルミニウム質焼結体が、耐水性が不良であるため実用上の障害があってその用途範囲も限定されていたという問題点は、以上のとおり本発明によって十分に解決できることとなった。

そして本発明の酸化物層を形成するには酸化雰囲気中で単に高温加熱するという極めて簡単な手段を採用すればよいという点で非常に有利なものである。

4 図面の簡単な説明

第1図は窒化アルミニウム質焼結体の高温酸化処理と生成された酸化物層の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層の厚みとの関係を示すグラフ、第2図は窒化アルミニウム質焼結体の表面 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成層厚みとブレッシャークッカー試験後の水との反応による水酸化物の増量の関係を示すグラフである。

第1図



第 2 図

